

## ANTIBACTERIAL FUNGIPROOFING COMPOSITION

**Publication number:** JP10114602 (A)

**Publication date:** 1998-05-06

**Inventor(s):** ONO YASUHARU; TANASE MANABU; SUGIURA KOJI; KATO HIDEKI

**Applicant(s):** TOAGOSEI CO LTD

**Classification:**

**- international:** A01N25/08; A01N25/12; A01N59/26; A01N25/08; A01N25/12; A01N59/26; (IPC1-7): A01N25/08; A01N25/12; A01N59/26; A01N43/50; A01N59/26

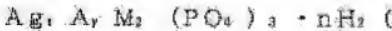
**- European:**

**Application number:** JP19960291119 19961014

**Priority number(s):** JP19960291119 19961014

Abstract of JP 10114602 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having little discoloration and excellent in both antibacterial and fungiproofing properties, comprising a fungiproofing laminar silicate and an antibacterial phosphate. SOLUTION: This composition comprises a fungiproofing laminar silicate having hydrogen ion as the ion-exchangeable ion and carrying an organic fungiproofing compound among its layers and an antibacterial phosphate expressed by the formula [A is an alkali (alkaline earth) metal ion, ammonium ion or hydrogen ion; M is a tetravalent metal ion; (n) satisfies the relationship:  $0 < (n) \leq 6$ ; (x) and (y) satisfy the relationship:  $(x) - (my) = 1$ ; (m) is the valence number of A]. This composition is excellent in water resistance, chemical resistance, heat resistance and the sustainability of fungiproofing effect, and especially excellent in fungiproofing property to prevent the germination of spores. It is useful as an antibacterial fungiproofing agent applicable to materials, such as, various kinds of rubber, plastics, etc., moldings made of them, such as, films, sheets, etc., various kinds of fiber, paper, leather, coating materials, adhesives, heat insulating materials, caulking materials, etc.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-114602

(43)公開日 平成10年(1998)5月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
 A 0 1 N 25/08  
 25/12  
 59/26  
 // (A 0 1 N 59/26  
 43:50)

識別記号  
 A J A  
 1 0 1  
 59/26

F I  
 A 0 1 N 25/08  
 25/12  
 59/26

A J A  
 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平8-291119

(71)出願人

000003034

東亞合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者

大野 康晴

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者

櫻瀬 学

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者

杉浦 異治

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌防歯性組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】変色が起こり難く、抗菌性と防歯性が共に優れる抗菌防歯性層状珪酸塩組成物を提供する。

【解決手段】イオン交換性イオンが水素イオンである層状珪酸塩の層間に防歯性有機化合物を担持させてなる防歯性層状珪酸塩及び一般式1の抗菌性四価金属磷酸塩からなる。

$$A g_x A_y M_2 (PO_4)_3 \cdot nH_2O \quad [1]$$

(Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン及び水素イオンから選ばれる1種以上のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは0≤n≤6を満たす数であり、X及びYはX+mY=1を満足する正数であり、mはAの個数である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン交換性イオンが水素イオンである層状珪酸塩の層間に防歴性有機化合物を担持させてなる防



(但し、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン及び水素イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは0≤n≤6を満たす数であり、X及びYは、いずれもX+mY=1を満足する正数である。但し、mはAの価数である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は防歴性層状珪酸塩と無機系抗菌剤を含有する抗菌防歴性組成物に関するものであり、耐水性、耐薬品性、耐熱性、耐候性及び防歴効果の持続性と抗菌性に優れており、防歴性能、特に胞子の発芽を阻止する能力を著しく増進させた抗菌防歴性組成物に関する。本発明の組成物は、ゴム、プラスチック等の材料に配合して成形したり、成形体の表面に被覆したりすることにより、材料又は成形体に抗菌防歴性を賦与することできる抗菌防歴剤として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】従来から所望の材料に抗菌防歴性を付与するために種々の抗菌防歴剤が開発されており、有機系と無機系の抗菌防歴剤が知られている。有機系の抗菌防歴剤として、塩化ベンゼルコニウム等の第四アノニウム塩系化合物、2-4-チアゾリルベンゼンジメゾール等のイオウ含有ベンゼンジミダゾール系化合物、メチレンビスチオシアネット等のビスチオシアネット系化合物、8-キノリノール等のキノリノール系化合物、エタノール等のアルコール系化合物、ホルマリン等のアルデヒド系化合物、クレゾール等のフェノール系化合物、ソルビン酸等のカルボン酸系化合物等の防歴剤が知られている。一方、無機系の抗菌防歴剤として、銀、銅、亜鉛等の抗菌性を示す金属イオンを活性炭、アパタイト、ゼオライト、四価金属矽酸塩等に担持させたものが知られていている。

【0003】しかしながら、従来の抗菌防歴剤は有機系と無機系の各々において一長一短があり、改善すべき問題点があった。即ち、有機系抗菌防歴剤は一般に耐熱性に乏しいため、プラスチックや織維等への練り込み加工に使用すると、変色、発泡等の問題を起こしたり、加工時に揮発、分解を生じ、十分な防歴効果を発揮できなか



(但し、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン及び水素イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは0≤n≤6を満たす数であり、X及びYは、いずれもX+mY=1を満足する正数である。但し、mはAの価数である。)

歴性層状珪酸塩及び下記一般式〔1〕で示される抗菌性矽酸塩からなることを特徴とする抗菌防歴性組成物。

## 〔1〕

った。更に、有機系のものは耐薬品性にも劣っており、各種溶媒への溶解度が比較的高いため、使用時に溶出を起こし、防歴効果が低下したり、人体への悪影響が懸念され、利用できる用途が限定されるという問題がある。又、無機系抗菌防歴剤は耐熱性や耐薬品性に優れているものの、細菌類に対する抗菌効果に比べて真菌類に対する防歴効果に劣るという問題がある。上記の問題を解決する技術として、層状珪酸塩のイオン交換性金属イオンの少なくとも一部を抗菌防歴性有機配位化合物で置換してなる抗菌防歴性珪酸塩が知られている(特開平4-292410)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機系の抗菌防歴剤は無機系とは逆に真菌類に対する防歴効果に比べて細菌類に対する抗菌効果に劣る傾向にある。さらに、細菌類に対する抗菌効果を高めるために、層状化合物の層間に銀などの遷移金属と有機物とを錯塩として導入してなる抗菌防歴性層間化合物が知られている(特開平1-221304)。遷移金属と有機物の組み合わせによっては錯塩が着色しているものが多く、用途が限られるという問題がある。本発明は、層状珪酸塩の層間に防歴性有機化合物を担持させた防歴性層状珪酸塩と銀系無機抗菌剤を含有するものであって、変色が起り難く、抗菌性と防歴性が共に優れる抗菌防歴性層状珪酸塩組成物を提供することを課題とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明らは、上記の課題を解決するために銳意検討した結果、防歴性有機化合物を層状珪酸塩に担持させた防歴性層状珪酸塩と、下記一般式〔1〕で示される抗菌性矽酸塩を共存させることによって、抗菌性、耐水性、耐薬品性、耐熱性、耐候性、及び持続性に優れた防歴性能、特に胞子の発芽を阻止する能力を著しく増進させ得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、イオン交換性イオンが水素イオンである層状珪酸塩の層間に防歴性有機化合物を担持させてなる防歴性層状珪酸塩及び下記一般式〔1〕で示される抗菌性矽酸塩からなることを特徴とする抗菌防歴性組成物である。

## 〔1〕

## 【0006】○防歴性有機化合物

本発明における防歴性有機化合物は、従来より知られているものであり、特に制限はないが、水又は極性有機溶媒に溶解するもの若しくは酸、アルカリに溶解するものが好ましい。好ましい具体例として、 $\alpha$ -[2-(4-クロロフェニル)エチル]- $\alpha$ -(1,1-ジメチル-

1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル-エタノール等のトリアゾール系化合物、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル、1-[オルト-クロロ-β-[パラ-クロロベンジル]オキシ]フェネチル]イミダゾール1硝酸塩等のイミダゾール系化合物、N-フルオロジクロロメチルチオフタルイミド等のハロアルキルチオ系化合物、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン等のビリジン系化合物、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オーン、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾール等のチアゾール系化合物、塩化ベンゼルコニウム等の第四アソニウム系化合物等がある。尚、本発明における防微性有機化合物は、防微性に加え抗菌性を併せ持つものであっても良く、又1種類であっても良く、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0007】○層状珪酸塩

本発明における層状珪酸塩はイオン交換性イオンとして水素イオンを有するもの(以下、単に水素型層状珪酸塩と略す)であり、通常、イオン交換性イオンとして金属イオンを有するもの(以下、単に金属型層状珪酸塩と略す)のイオン交換性金属イオンと水素イオンを置換する処理を施すことにより容易に得ることができる。

【0008】金属型層状珪酸塩は、結晶層単位が互いに積み重なって層状構造をなしている珪酸塩であれば、特に制限されることなく使用でき、天然物や合成物のいずれでも良い。好ましい金属型層状珪酸塩として、粘土鉱物があり、その具体例として、以下の中がある。即ち、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト等のスマクタイト族、バームキュライト族、イライト、白雲母、金雲母、黒雲母等の雲母族、マーガライト、クリントナイト等の龍雲母族、ストードアイ等の緑泥石族、カオリナイト、ハロサイト等のカオリソル類、アンチゴナイト等の蛇紋石族等である。その他の好ましい金属型層状珪酸塩として以下のものがある。即ち、マガディアイト、ケニヤアイト、カネマイト、マカタイト、アイラーアイト等の層状ナトリウム珪酸塩、ト



(但し、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン及び水素イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは0≤n≤6を満たす数であり、X及びYは、いずれもX+mY=1を満足する正数である。但し、mはAの係数である。)

【0012】上記抗菌性矽酸塩は、空間群R3cの属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を形成している。上記一般式〔1〕におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシ

バモライト等の層状カルシウム珪酸塩、及び水酸イオン等の陰イオンをフッ素イオンで置換せしめた合成雲母等がある。

【0009】金属型層状珪酸塩のイオン交換性金属イオンを水素イオンと置換する方法には特に制限ではなく、従来より知られている如何なる方法も採用でき、例えば金属型層状珪酸塩を酸と接触させて、イオン交換性金属イオンと水素イオンを置換する酸処理による方法や、金属型層状珪酸塩におけるイオン交換性金属イオンを一旦アンモニウムやアミンと置換した金属型層状珪酸塩を加熱処理して、前記アンモニウムやアミンを分解させて水素イオンとする方法等がある。金属型層状珪酸塩のイオン交換性金属イオンを水素イオンと置換する際、金属型層状珪酸塩のイオン交換容量を越える量で処理することが好ましく、処理後は純水やエタノール等の溶媒で十分に洗浄することがより好ましい。処理や、洗浄が十分でないといオノン交換性金属イオンが水素型層状珪酸塩の層間に残り、優れた耐候性を発揮するという本発明の効果を充分に発揮できなくなる恐れがある。

【0010】本発明における水素型層状珪酸塩の粒径、含水量、陽イオン交換容量、色等は特に制限されないが、プラスチックやゴムあるいは織維等への練り込み加工に使用する場合は、平均粒径10μm以下の粉末が好ましく、より好ましくは平均粒径0.1~7μmの粉末であり、更に、粒度分布が狭く、均一な粒径であることがより好ましい。また、防微性層状珪酸塩とした場合に充分な防微効果を発揮させるために、陽イオン交換容量が0.1 meq/g以上であることが好ましい。これらの水素型層状珪酸塩は1種類のみを用いてもよいが、徐放性のコントロールのために2種類以上を併用することもできる。

#### 【0011】○抗菌性矽酸塩

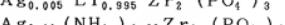
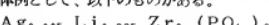
本発明における抗菌性矽酸塩は、下記一般式〔1〕で示される矽酸塩系抗菌剤(以下、単に無機抗菌剤と略称する)である。

〔1〕

ウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオン又は水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性及び安価入手できる点から、カリウム、リチウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいイオンである。

【0013】上記一般式〔1〕におけるMは、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錫があり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウム及びチタンは、特に好ましい4価金属である。

【0014】上記一般式〔1〕のリン酸塩系化合物の具体例として、以下のものがある。



$\text{Ag}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Ag}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Ag}_{0.1}\text{H}_{0.9}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Ag}_{0.05}\text{Na}_{0.90}\text{H}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Ag}_{0.05}\text{Na}_{0.40}\text{H}_{0.55}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

【0015】本発明に用いる抗歯性燐酸塩を合成する方法には、焼成法、湿式法および水熱法などがあり、これらの公知の方法により容易に得ることができる。

【0016】より高い抗歯性を発揮させるには、一般式〔1〕における $a$ の値は大きい方がよいが、 $a$ の値が0.001以上であれば、十分に抗歯性を発揮させることができる。 $a$ の値が0.001未満であると、抗歯性を長時間発揮させることができることが困難となる恐れがあるので、 $a$ の値を0.01以上の値とすることが好ましい。更に、樹脂の成形性や製品強度を維持し、かつ十分な抗歯性を長時間発揮させるためには $a$ の値を0.03以上とし、一般式〔1〕で示される化合物の樹脂に対する添加量を少なくすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、 $a$ の値は0.7以下が適当である。

【0017】抗歯性燐酸塩の化学的及び物理的安定性を更に向上させ、熱及び光の曝露後の変色を高度に防止した本発明における好ましい抗歯性燐酸塩は、抗歯性燐酸塩を好ましくは500～1300°C、より好ましくは600～1000°C、特に好ましくは700～900°Cで焼成したものである。

【0018】また、抗歯性及び耐候性が極めて優れた好ましい抗菌剤は、本発明における抗歯性燐酸塩において水素イオンを担持させたものである。抗歯性燐酸塩がアンモニウムイオンを有する場合、好ましくは600°C～1100°C、約0.5～2時間の条件で焼成してアンモニウムイオンを熱分解することにより水素イオンを形成させ水素イオンを担持したものとすることができる。

【0019】抗菌剤がアンモニウムイオンを有しないかまたは極めて少量しか有しない場合、抗菌剤の原料となる燐酸塩系化合物を酸性溶液に浸漬する方法により、抗歯性燐酸塩に水素イオンを担持させることができる。燐酸塩系化合物に水素イオンを担持させるために浸漬する酸性溶液の好ましい具体例として、塩酸、硫酸及び硝酸などの水溶液があり、好ましい酸濃度は0.1N以上であり、好ましい処理温度は40°C以上、より好ましくは60°C以上かつ100°C以下の温度であり、好ましい浸漬時間は10分以上、より好ましくは60分以上である。

【0020】○抗歯防歯性組成物における配合割合

本発明の組成物における防歯性燐酸塩と抗歯性燐酸塩の好ましい配合割合は、本発明の組成物100重量部(以下、単に部と略す)当たり、抗歯性燐酸塩が1～90部であり、より好ましくは10～80部であり、特に好ましくは30～70部である。抗歯性燐酸塩の割合が1部未満では十分な抗歯効果が得られず、また90部を

超えると十分な防歯効果が得られない恐れがある。

【0021】防歯性層状珪酸塩及び抗歯性燐酸塩の配合方法は、双方を均一に混合できる方法であれば特に制限はない。

【0022】○用途

本発明の抗歯防歯性組成物は、各種材料に配合して優れた抗歯防歯効果を付与する抗歯防歯剤として有用である。配合することができる材料として、例えばシリコーン、アクリル等のゴム；塩化ビニル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ABS、ポリスチレン、酢酸ビニル、ポリカーボネート等のプラスチック等がある。本発明の組成物は、材料に配合して成形したり、成形体の表面に被覆したりすることにより、成形体に抗歯防歯性を賦与することでき、成形体の形状は、公知の成形法により織維、フィルム、シート、板成りはブロック等の種々の形状とすることができる。

【0023】また、本発明の抗歯防歯性組成物は、水又は有機溶剤等の液状媒体に懸濁させたものを、スプレーコーティング、コーターコーティング、ディッピング、刷毛塗り、ロールコーティング等の通常の塗布手段によって、各種金属やプラスチックス、セラミックス等の表面上に塗布し、皮膜を形成することもでき、そのようにして各種材質の物品における細菌及び歯の発育を阻止することができる。本発明の組成物を各種材料に配合する好ましい割合は、抗歯防歯性を賦与しようとする材料100部当り、0.1～30部であり、より好ましくは0.5～10部である。本発明の組成物を配合した材料又は成形体の具体的な用途として、タオル、カーペット、カーテン、衣類等の織維製品；皮革；冷蔵庫、洗濯機、食器乾燥器、掃除機、空調機、テレビ、電話等の電化製品；壁紙、タイル、樹脂、コンクリート、ネジ、目地等の建築材料；洗面器、歯ブラシ、ほうき、ホース、スリッパ、ごみ箱、たわし等の日用品；まな板、三角コーナー、包丁等の台所用品；トイレタリー用品；各種コーティング材、塗料及び接着剤等がある。

【0024】

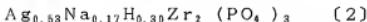
【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

(参考例1) 水素型層状珪酸塩の調製

0.05mol/lのHCl水溶液2.4lに、金属型層状珪酸塩であるNa型フッ素置換換成ウンモ100.0gを加え、室温で24時間攪拌(4000rpm)を行い懸濁させた。懸濁液を汎過した後、汎過物をイオン交換水で洗浄し、洗浄液中のNaイオンが1ppm以下になったことを確認して洗浄を完了し、ついで100°Cで乾燥し、軽く粉砕して平均粒径が5μmである水素型層状珪酸塩を得た。

【0025】(実施例1) 抗歯防歯性組成物の調製  
等容量のエタノールと水からなる溶液(以下、エタノール/水50%溶液と略す)500mlに、防歯性有機化合

物として1-[オルト-クロロ- $\beta$ -[パラ-クロロベニジル)オキシ]フェネチル]-1イミダゾール1硝酸塩を20.5g加え、完全に溶解させた。そこへ参考例1で得た水素型層状珪酸塩50.0g加え、60°Cで24時間攪拌(400rpm)を行った。生成物を汎過した後、汎過物をエタノール/水50%溶液で洗浄し、洗浄液の電導度が50μS/cm以下になるまで洗浄を行った。次いで100°Cで乾燥後、軽く粉砕して平均粒径5μmである白色の防歯性層状珪酸塩Aを得た。上記のようにして得た防歯性層状珪酸塩Aと下式(2)で表される抗菌性燐酸塩Dを、小型ヘンシェルミキサーを用いて等重量比で均一に混合し、抗菌防歯性組成物を得た。



【0026】(実施例2) 抗菌防歯性組成物の調製  
防歯性有機化合物の種類と添加量を、各々 $\alpha$ -[2-(4-クロロフェニル)エチル]- $\alpha$ -(1,1-ジメチル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル-エタノールと5.0gに変更し、又水素型層状珪酸塩の添加量を45.0gに変更した以外は実施例1と同様にして平均粒径5μmである白色の防歯性層状珪酸塩Bを得、これと上式(2)で表される抗菌性燐酸塩Dを実施例1と同様にして混合し、抗菌防歯性組成物を得た。

【0027】(実施例3) 抗菌防歯性組成物の調製  
7.0vol%のアセトンと3.0vol%の水からなる溶液50.0mlに、防歯性有機化合物として2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジンを5.0g添加した以外は実施例2と同様にして平均粒径5μmである自色の防歯性層状珪酸塩Cを得、これと上式(2)で表される抗菌性燐酸塩Dを実施例1と同様にして混合し、抗菌防歯性組成物を得た。

て混合し、抗菌防歯性組成物を得た。

【0028】(比較例1) 防歯性層状珪酸塩の調製  
上式(2)で表される抗菌性燐酸塩Dを配合しないこと以外は実施例1と同様にして防歯性層状珪酸塩イを調製した。

【0029】(比較例2) 防歯性層状珪酸塩の調製  
上式(2)で表される抗菌性燐酸塩Dを配合しないこと以外は実施例2と同様にして防歯性層状珪酸塩ロを調製した。

【0030】(比較例3) 防歯性層状珪酸塩の調製  
上式(2)で表される抗菌性燐酸塩Dを配合しないこと以外は実施例3と同様にして防歯性層状珪酸塩ハを調製した。

【0031】○防歯性の評価(1) [最小発育阻止濃度(MIC)の測定]

実施例1~3及び比較例1~3で調製した抗菌防歯性組成物又は防歯性層状珪酸塩を8mlのボテッドキストロース培地に500、250、125、67.5ppmの割合で混入させ、その上に黒の胞子を塗布し、1週間後の黒の発育具合で判断した。黒には黒麹かび(Aspergillus niger)及び黒かび(Cladosporium cladosporioides)の2種類を用いた。黒麹かびに関する測定結果を下記表1に示し、黒かびに関する測定結果を下記表2に示す。尚、下記表1と表2における記号の意味は以下の通りである。

○: 黒の発育を阻止できた。 ×: 黒の発育を阻止できなかった。

【0032】

【表1】

防歯性の評価対象	濃度(ppm)			
	500	250	125	67.5
抗菌防歯性組成物イ	○	○	○	○
抗菌防歯性組成物ロ	○	○	○	○
抗菌防歯性組成物ハ	○	○	○	○
防歯性層状珪酸塩イ	×	×	×	×
防歯性層状珪酸塩ロ	○	○	×	×
防歯性層状珪酸塩ハ	○	○	○	×
抗菌性燐酸塩D	×	×	×	×

防歯性の評価対象	濃度 (ppm)			
	500	250	125	67.5
抗菌防歯性組成物イ	○	○	○	○
抗菌防歯性組成物ロ	○	○	○	○
抗菌防歯性組成物ハ	○	○	○	○
防歯性層状珪酸塩イ	○	○	○	×
防歯性層状珪酸塩ロ	○	○	○	×
防歯性層状珪酸塩ハ	○	○	○	○
抗菌性磷酸塩D	○	×	×	×

【0034】(実施例4～6)実施例1～3で作成した抗菌防歯性組成物を各々別個に下記表3の組成物145.5gに4.5g添加し、加熱ロールにて150℃で均一に5分間混練り後、プレス(170℃、100Kg/cm<sup>2</sup>)により厚さ2mm、縦12cm、横10cmの板状に成形し、さらに2cm四方の大きさに切り取り、3種の試験片を作製した。尚、抗菌防歯性組成物の

種類に応じて試験片の記号を以下のように付した。

抗菌防歯性組成物イ：試験片(イKB)

抗菌防歯性組成物ロ：試験片(ロKB)

抗菌防歯性組成物ハ：試験片(ハKB)

【0035】

【表3】

成分	配合量(部)
塩化ビニル樹脂 <sup>**1</sup>	100
ジオクチルフタレート(可塑剤) <sup>**2</sup>	40
エポキシ化大豆油(可塑剤兼安定剤) <sup>**3</sup>	2
Ca-Zn系複合安定剤 <sup>**4</sup>	0.7
fosfate系安定剤 <sup>**5</sup>	0.5

【0036】

注)\*1 (東亜合成株式会社製、TS1100)

\*2 (東邦理化工業株式会社製、D.O.P.)

\*3 (ダイセル化学工業株式会社製、300K)

\*4 (旭電化工業株式会社、アデカスタブ87)

\*5 (旭電化工業株式会社、アデカスタブ102)

【0037】(比較例4～6)実施例1～3で調製した抗菌防歯性組成物に代えて比較例1～3で調製した防歯性層状珪酸塩を用いた以外は実施例4～6と同様にして3種の試験片を作製した。尚、防歯性層状珪酸塩の種類に応じて試験片の記号を以下のように付した。

防歯性層状珪酸塩イ：試験片(イB)

防歯性層状珪酸塩ロ：試験片(ロB)

防歯性層状珪酸塩ハ：試験片(ハB)

【0038】(比較例7～9)実施例1～3において用いた防歯性有機化合物を、水素型層状珪酸塩に担持させないで、各々別個に0.45gを上記表3の組成物の149.6gに直接配合した以外は実施例4～6と同様にして3種の試験片を作製した。尚、防歯性有機化合物の種類に応じて試験片の記号を以下のように付した。

実施例1で用いたもの：試験片( A )

実施例2で用いたもの：試験片( B )

実施例3で用いたもの： 試験片( C )

【0039】(比較例10) 抗菌性燐酸塩Dを上記表3の組成物14.5. 5 gに4. 5 g添加した以外は実施例4～6における方法と同様にして試験片を作製した。尚、上記のようにして作製した試験片を試験片( D )とした。

【0040】○防歯性の評価(2) [ラップ法による胞子数の測定]

実施例4～6、比較例4～10で作製した試験片上に芽エキス(0. 05%)含有胞子懸濁液を5.0 μl滴下し、1. 5 cm四方のラップにより密着させ、25°C、湿度90%で48時間保持する処理を行い、前記処理の前と後の胞子数の変化を測定した。歯には黒麹かび(Aspergillus niger)を用いた。防歯性試験の結果を下記表4に示す。尚、初発胞子数は4.5 × 10<sup>4</sup>である。

【0041】○防歯性の評価(3) [ハロー法による防歯性の評価]

実施例4～6及び比較例4～10で作製した試験片を50°Cの温水中に7日間静置し、1日後及び7日後に防歯性の測定を行い、防歯効果の経時変化を評価した。防歯

$$\Delta E = [(L1-L2)^2 + (a1-a2)^2 + (b1-b2)^2]^{1/2} \quad [3]$$

【0043】○抗菌性の評価

実施例4～6、比較例4～10で作製した試験片の抗菌性を以下の方法により評価した。被検菌には大腸菌を用い、菌数が約10<sup>5</sup>となるように希釈液を調製した。次いで試験片(2 cm四方)に1.00 μlの希釈液を滴下し1. 5 cm四方のラップにより密着させ、37°Cで保存した。保存開始から0時間(初発菌数)及び6時間保存した後に、菌数測定用培地(SCDLP液体培地)で試験片上の生残菌を洗い出し、この洗液を試験液とし

性の評価方法は、試験片をポテトデキストロース寒天培地に置き、培養後阻止帯形成幅を測定することにより防歯性を評価した。歯には黒麹かび(Aspergillus niger)を用いた。防歯性試験の結果を下記表4に示す。尚、ブランク試験の結果、1日と7日のいずれにおいても発育阻止帯は形成されなかったことを確認済である。

【0042】○耐候性の評価

実施例4～6及び比較例4～10で作製した試験片を耐候性試験機(ATLAS社製商品名UVCON)を用いて評価した。耐候性試験機の試験条件は、1サイクルが8時間であり、60°Cで850 nm以下の紫外線を照射する4時間の工程と、40°Cで湿度95%以上の雰囲気に放置する4時間の工程からなる。色彩色差計(日本電色工業株式会社製商品名SZ-Σ80)を用いて、耐候性試験の0サイクル後の色彩(L1, a1, b1)及び8サイクル後の色彩(L2, a2, b2)を測定し、これらの測定値を用いて下式[3]により色差(ΔE)を算出した。上記のようにして得た耐候性試験の結果を下記表4に示す。尚、ブランク値は0.8である。

$$\Delta E = [(L1-L2)^2 + (a1-a2)^2 + (b1-b2)^2]^{1/2} \quad [3]$$

た。この試験液について、菌数測定用培地を用いる混液平板培養法(37°C2日間)により生菌数を測定して、1 ml当たりの生菌数に換算した。尚、初発菌数は2.6 × 10<sup>5</sup>であり、対照菌数は8.3 × 10<sup>4</sup>であり、ブランク菌数は4.1 × 10<sup>4</sup>である。抗菌性試験の結果を下記表4に示す。

【0044】

【表4】

試験片	ラップ法 胞子数/ml	ハロー法		菌性 胞数/ml	色差 △E	総合評価
		1日	7日			
試験片(4KB)	$2.8 \times 10^3$	○	○	<10 <sup>2</sup>	2	B
試験片(3KB)	$1.1 \times 10^3$	○	○	<10 <sup>2</sup>	1.5	B
試験片(2KB)	<10 <sup>3</sup>	○	○	<10 <sup>2</sup>	1.8	A
試験片(1B)	$1.0 \times 10^4$	○	○	$6.6 \times 10^3$	1.0	C
試験片(0B)	$3.0 \times 10^4$	○	○	$2.7 \times 10^4$	1.2	C
試験片(1B)	$2.5 \times 10^4$	○	○	$5.2 \times 10^4$	1.3	C
試験片(A)	$1.5 \times 10^4$	×	×	$1.3 \times 10^4$	黄色	D
試験片(B)	$2.8 \times 10^4$	○	×	$2.5 \times 10^4$	1.3	D
試験片(C)	$2.2 \times 10^4$	○	×	$4.2 \times 10^4$	4.3	D
試験片(D)	—	×	×	<10 <sup>2</sup>	6.1	C

【0045】注) 表中の記号は以下のことを意味する。  
(胞子数の欄) - : 48時間後の洗い出し時に菌糸の成長が認められ、胞子数の測定が不可能であった。

(ハロー法の欄) ○: 発育阻止帯の形成あり。×: 発育阻止帯の形成なし。

(総合評価の欄) A: 特に優れている。B: 優れてい  
る。C: 抗菌力と防歯性のどちらかが劣っている。D:  
劣っている。

【0046】表4から以下のことがわかる。

(従来の技術について)

- ・本発明における抗菌性珪酸塩のみを配合した場合、防歯性が劣る(試験片D)。
- ・防歯性有機化合物を層状珪酸塩に担持させないで直接樹脂に配合した場合、防歯性が持続しない(試験片A～C)。
- ・本発明における防歯性珪酸塩のみを配合した場合、抗

菌性が劣る(試験片 B～ B)。

(本発明について)

・本発明における防歯性珪酸塩と抗菌性珪酸塩を併用した場合、防歯性と抗菌性が共に優れ、防歯性において相乗効果が発揮され、又耐候性に優れる(試験片 KB～ KB)。

【0047】

【発明の効果】本発明の抗菌防歯性組成物は、耐水性、耐薬品性、耐熱性、防歯効果の持続性に優れていると同時に抗菌性を有するものであり、特に胞子の発芽を阻止する防歯性に優れている。これらの特性によって本発明の抗菌防歯性組成物は、各種ゴム、プラスチック等の材料及びそれらからなるフィルム、シート等の成形品、並びに各種繊維、紙、皮革、塗料、接着剤、断熱材、コーティング材等に適用する抗菌防歯剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内